

# アルミニウム脱酸溶鉄の再酸化反応と過飽和現象に関する研究

著者	李 光 魯
号	1838
発行年	1995
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/7111">http://hdl.handle.net/10097/7111</a>

氏 名	李 光 奮
授 与 学 位	博 士 ( 工 学 )
学 位 授 与 年 月 日	平 成 8 年 3 月 26 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属工学専攻
学 位 論 文 題 目	アルミニウム脱酸溶鉄の再酸化反応と過飽和現象に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 水渡 英昭
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 水渡 英昭      東北大学教授 井口 泰孝 東北大学教授 日野 光元

## 論 文 内 容 要 旨

近年, 自動車外装用低合金炭素鋼, Fe-Ni 合金, 軸受, バネ等の自動車用高炭素鋼等において, 高い清浄度が強く要求されている。高清浄度鋼の製造プロセスにおいては, 転炉スラグの混入による取鍋, タンディッシュスラグ中の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{SiO}_2$ , 耐火物中の  $\text{SiO}_2$  および大気と, 溶鋼中の Al との再酸化反応により生成する介在物を除去することは重要である。実操業では再酸化防止のために, タンディッシュへの転炉スラグの流入防止, タンディッシュ内での Ar 置換, タンディッシュの大型化, 耐火物の低  $\text{SiO}_2$  化およびスラグの高塩基度化等, 多くの対策が実施されている。しかし, 再酸化による介在物の生成機構については不明な点が多く, 未解決であるのが現状である。再酸化機構を明らかにするためには, スラグ中の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{SiO}_2$  の活量係数に関する熱力学基礎データ, および, 溶鋼から介在物が析出するための過飽和度に関する知識が必要である。

本研究の目的は, i)  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のつばを用いて,  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  系および  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系スラグ-メタル間平衡実験を 1873K で行うことにより,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の活量係数を評価し, 得られた値を用いて再酸化反応を熱力学的に検討すること, ii)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を含む  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  系スラグを用いて Fe-Al-M ( $\text{M}=\text{Te}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ti}$ ) 系合金について過飽和実験を行い, 再酸化反応に及ぼす合金元素および過飽和度の影響を考察すること, および, iii) 熱対流がないキャピラリー中で  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を含むスラグと  $\text{Fe-Al-M}$  系融体を反応させる再酸化実験を行い, 再酸化反応機構を明らかにすることである。

### 第 1 章 緒 論

本章では, 再酸化反応を解明するために必要な過飽和現象について説明し, 界面活性元素である  $\text{Te}$ ,  $\text{S}$  が過飽和現象に及ぼす影響に関する従来の研究についてまとめ, 本研究の背景および意義について述べた。

### 第 2 章 アルミニウムの再酸化反応の熱力学

高清浄度鋼の溶製プロセスにおいて, スラグ組成の制御, および,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$  等の二価金属酸化物濃度の低減は, 取鍋精錬において重要である。特に, 取鍋スラグ中の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の活量値は再酸化反応を熱力学的に解明する上で不可欠である。しかし,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  濃度が低い  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系スラグの  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の活量係数値に関しては, ほとんど報告がない。

本章では,  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  系および  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $\leq 5 \text{ mass}\%$ ) 系スラグを用いて, スラグ-メタル間実験を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  または  $\text{CaO}$  のつばを用いて 1873K で行い,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  活量係数値を求めた。その値は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  濃度が最大 8mass

%までヘンリー則に従い、スラグ中の $\text{SiO}_2$ 濃度の増加と共に大きくなることを見出した。さらに、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系および $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系スラグ中の $\text{SiO}_2$ および $\text{Al}_2\text{O}_3$ の活量を実験的に評価した。それらの値を用いて、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ および $\text{MnO}$ によるアルミキルド鋼の再酸化反応について熱力学的検討を行った。その結果、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を含むスラグによる $\text{Al}$ の再酸化は $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ 濃度比に依存しないこと、および $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ 濃度比を高めることにより、 $\text{MnO}$ による $\text{Al}$ の再酸化が生じることを明らかにした。

### 第3章 再酸化反応における過飽和

$\text{Al}$ の再酸化反応機構を明らかにするためには、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の析出に関する過飽和度を定量的に把握する必要がある。過飽和度についての従来の研究では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 介在物の核生成のための臨界過飽和度以上の $\text{Al}$ 、 $\text{O}$ 濃度が存在しないと $\text{Al}_2\text{O}_3$ の核生成が起こらないことが報告されており、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 核生成のための臨界過飽和比の値、即ち、 $S^0_{\text{Al}_2\text{O}_3} = (a_{\text{Al}}^2 \cdot a_{\text{O}}^3)_{\text{ss}} / (a_{\text{Al}}^2 \cdot a_{\text{O}}^3)_{\text{eq}}$  値は $10^2 \sim 10^4$ と大きく異なっている。古典的均質核生成理論からこの臨界過飽和度を説明する場合、溶鋼- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 間の界面エネルギーに及ぼす核半径および溶質濃度の影響を明らかにしなければならない。しかし、それらの値は精度よく求められているとは言えない。

本章では、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系、 $\text{CaO-SiO}_2$ 系、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x$ 系各スラグを $\text{Fe-Al}$ および $\text{Fe-Al-M}$  ( $\text{M}=\text{Te}, \text{S}, \text{Ti}, \text{Cr}$ ) 合金と $\text{Al}_2\text{O}_3$ または $\text{CaO}$ るつぽ中で反応させた平衡、過飽和実験を行い、得られた結果と従来のスラグを用いない実験結果に基づいて、再酸化と過飽和との関係を論じた。その結果、メタルバルク中の酸素のみが過飽和になっており、スラグ-メタル間反応で決まる酸素以外の硫黄、窒素の分配比、スラグ中の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 濃度等は平衡値が得られた。また、界面活性元素である $\text{Te}, \text{S}$ の添加により、過飽和度が減少し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が析出し易くなること、および、過飽和度の冷却速度依存性を明らかにした。

### 第4章 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ スラグによるアルミニウムの再酸化反応

スラグ中の $\text{SiO}_2$ 、転炉流出スラグからの $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}$ および耐火物中の $\text{SiO}_2$ により溶鋼中の $\text{Al}$ が再酸化する結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 介在物が増加するため、超清浄鋼の製造においては大きな問題となっている。その解決のためには、介在物除去に最適なスラグ組成の検討が必要である。介在物のスラグによる吸収除去にとって $(\% \text{CaO})/(\% \text{SiO}_2)$ 比を増加する効果は以下のことが考えられる。即ち、生成された $\text{Al}_2\text{O}_3$ がスラグ-メタル界面で濡れやすくなること、および、スラグ相中への溶解速度が増加することである。しかし、第2章の熱力学データを用いた熱力学計算結果から、i)  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系スラグ中の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ による $\text{Al}$ の再酸化は塩基度の変化の影響をほとんど受けないこと、および、ii) 塩基度を高めることにより $\text{MnO}$ による $\text{Al}$ の再酸化が生じやすくなることなど、 $\text{Al}$ の再酸化は塩基度により異なることが確かめられた。

本章では、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を含む $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグと $\text{Fe-Al}$ 融体を5分間または60分間反応させ、 $\text{Al}$ の再酸化反応とスラグ組成および過飽和度との関係について述べた。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を含む $\text{Al}_2\text{O}_3$ るつぽ飽和の $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグと5分間反応させた実験において、再酸化で生じた介在物が懸濁しており、そのため、酸不溶の $\text{Al}$ 濃度が最大約10ppmであった。しかし、 $\text{CaO}$ るつぽを用いたスラグ(CA)の5分、60分の実験、および、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ るつぽ飽和スラグ(AC)の60分の実験では、懸濁 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は存在しなかった。また、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を含むACスラグの5分の実験においてスラグ-メタル界面近傍に $\text{Al}_2\text{O}_3$ の濃化層が生成され、スラグ中の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 濃度は平衡値より高くなった。全酸素濃度はメタル中の $\text{Al}$ 濃度に対して過飽和であり、CAスラグの5分、60分の実験においても過飽和現象が観察された。

### 第5章 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系スラグによる $\text{Al}$ の再酸化反応に及ぼす $\text{Te}, \text{C}, \text{Mn}$ および $\text{Ti}$ の影響

第3章で述べた方法により、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグ共存下で $\text{Fe-Al}$ 融体に界面活性元素である $\text{Te}, \text{S}$ を添加して、急冷および徐冷実験を行った。その結果、 $\text{Te}, \text{S}$ 添加により溶鉄- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 間の界面エネルギーが低下し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が析出するために必要な臨界過飽和度が減少することにより $\text{Al}_2\text{O}_3$ 生成と浮上分離が起こり、 $\text{Al-O}$ 濃度の関係は平衡となった。また、冷却速度が $\text{Al-O}$ 濃度の関係に影響を及ぼすことが認められた。従来、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x$ 系スラグと $\text{Fe-Al-Ti}$ 合金間の過飽和実験においても過飽和現象が観察されたが、 $\text{Fe-Al-20mass\%Cr}$ 合金を用いた実験では過飽和現象は認められなかったことが報告されている。これらの研究結果は、界面活性元素である $\text{Te}, \text{S}$ 以外の元素が再酸化反応

における過飽和現象に対し影響を及ぼすことを示唆している。

本章では、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ -3 mass% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系スラグと  $\text{Fe-Al-1 mass\%M}$  ( $\text{M}=\text{Te, C, Mn, Ti}$ ) 合金間で再酸化実験を行い、再酸化反応における合金元素と過飽和度との関係について考察した。その結果、 $\text{Fe-Al-1 mass\%M}$  ( $\text{M}=\text{Te, C, Mn}$ ) 合金とスラグを反応させた60分の実験において、 $\text{Al-O}$ 濃度の関係は平衡に到達していた。しかし、 $\text{Ti}$ を添加した実験では、60分の実験においても酸素は過飽和のままであった。また、3 mass% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を含む $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグによる $\text{Si}$ の再酸化実験を行ったが、5分、60分の実験共に全酸素濃度は平衡値が得られた。これらの結果から、 $\text{SiO}_2$ の析出にとって過飽和度は必要でないことが認められた。

## 第6章 対向拡散法による再酸化反応機構

従来、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を含むスラグを用いた再酸化実験において、スラグ相から溶鉄中への酸素の供給によりスラグ直下で過飽和状態になり、溶鉄中で $\text{Al}_2\text{O}_3$ 生成が起こるという報告がある。しかし、これは攪拌浴での実験であり、スラゲーマタル界面から離れた場所での $\text{Al}_2\text{O}_3$ 析出域の存在については確かめられていない。

本章では、熱対流がないキャピラリーを用いて、含 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ スラグによる溶鉄中 $\text{Al}$ の再酸化実験を行った。内径が約3および4 mmの $\text{Al}_2\text{O}_3$ 保護管をキャピラリーとして用いた場合、界面近傍で熱対流が生じることを確認した。本実験では内径2 mmの高純度 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 製キャピラリーを用いて、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系スラグと $\text{Fe-Al}$ 融体との対向拡散実験を行った。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を含むスラグによる $\text{Al}$ 再酸化実験において、拡散時間が5分の場合にはスラゲーマタル界面に、また、20分ではスラゲーマタル界面から離れた位置に $\text{Al}_2\text{O}_3$ が析出していた。また、3 mass% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を含むスラグ用いた実験の方が1 mass% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を含むスラグによる実験より介在物量が多く、析出領域も広がっていることが観察された。

## 第7章 結 論

本研究結果を総括した。

## 審 査 結 果 の 要 旨

近年、自動車外板等に使用されている冷延あるいは表面処理鋼板では、アルミナ系介在物による表面欠陥を厳しく管理することが重要視されており、これらの鋼の清浄度の向上のために溶鋼中の Al の再酸化反応を防止するプロセスの開発が望まれている。

本研究では、スラグ-メタル間反応実験より  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の活量係数を評価し、それらの値を用いてスラグ中の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  による Al の再酸化反応を熱力学的に検討している。また、再酸化反応に及ぼす合金元素の影響および過飽和度について考察を行っている。さらに、熱対流がないキャピラリーを用いて  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を含むスラグと  $\text{Fe-Al}$  融体との対向拡散実験を行い、再酸化反応機構を明らかにしている。本論文はこれらの研究結果をまとめたもので全編 7 章よりなる。

第 1 章では、本研究の背景と目的および従来の研究について述べている。

第 2 章では、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  系スラグおよび  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  系スラグ中の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の活量係数を求めている。さらに、これらのスラグの  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の活量を評価して、溶鉄中 Al の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}$  による再酸化反応について熱力学的検討を行っている。

第 3 章では、従来の平衡、過飽和実験結果および再酸化反応についての本実験結果に基づいて、再酸化反応における過飽和度とスラグ組成の関係、および、過飽和度に及ぼす冷却速度と界面活性元素である Te 添加の影響について検討している。

第 4 章では、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を含む  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  系スラグと  $\text{Fe-Al}$  系融体を反応させる再酸化実験より、Al の再酸化反応についてスラグ組成依存性および過飽和度との関係を考察している。

第 5 章では、 $\text{CaO}$  または  $\text{Al}_2\text{O}_3$  りつばを用いて、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  系スラグによる  $\text{Fe-Al-M}$  ( $\text{M}=\text{Te}, \text{C}, \text{Mn}, \text{Ti}$ ) 系融体の再酸化実験を行い、再酸化反応に及ぼす合金元素および過飽和度の関係を検討している。

第 6 章では、熱対流がない内径 2 mm の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  製キャピラリーを用いて、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  系スラグと  $\text{Fe-Al}$  融体との対向拡散実験を行い、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を含むスラグによる再酸化反応機構を明らかにしている。

第 7 章は、結論である。

以上要するに本論文は、再酸化反応機構の解明にとって不可欠なスラグ中の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  活量係数、および、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の活量を実験的に求め、それらの値を用いて再酸化反応を熱力学的に検討し、また、合金元素の再酸化に及ぼす影響を明らかにし、キャピラリーを用いた対向拡散実験よりスラグ中の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  による Al の再酸化反応機構を解明したものであり、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。